

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 5 月 13 日 (13.05.2004)

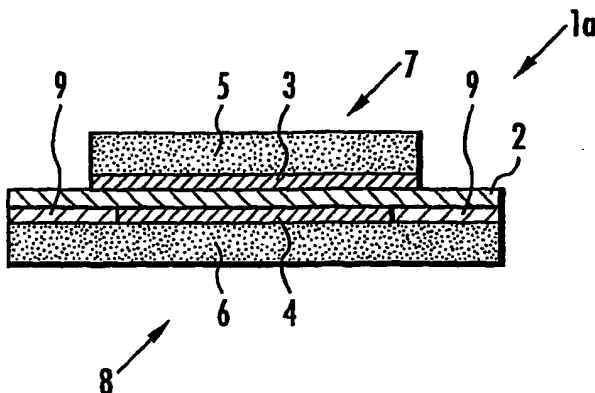
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/040681 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 8/02, 8/10, 8/00 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 満田 直樹 (MIT-SUTA, Naoki) [JP/JP]; 〒351-0193 埼玉県 和光市 中央 1 丁目 4 番 1 号 株式会社本田技術研究所内 Saitama (JP). 新海洋 (SHINKAI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒351-0193 埼玉県 和光市 中央 1 丁目 4 番 1 号 株式会社本田技術研究所内 Saitama (JP). 七海 昌昭 (NANAUMI, Masaaki) [JP/JP]; 〒351-0193 埼玉県 和光市 中央 1 丁目 4 番 1 号 株式会社本田技術研究所内 Saitama (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013777..
- (22) 国際出願日: 2003 年 10 月 28 日 (28.10.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2002-313741 2002 年 10 月 29 日 (29.10.2002) JP
特願 2002-313740 2002 年 10 月 29 日 (29.10.2002) JP
特願 2002-364579 2002 年 12 月 17 日 (17.12.2002) JP
特願 2003-360614 2003 年 10 月 21 日 (21.10.2003) JP
特願 2003-360242 2003 年 10 月 21 日 (21.10.2003) JP
特願 2003-360241 2003 年 10 月 21 日 (21.10.2003) JP
- (74) 代理人: 佐藤 辰彦, 外 (SATO, Tatsuhiko et al); 〒151-0053 東京都 渋谷区 代々木 2-1-1 新宿メインタワー 1 6 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 本田技研工業株式会社 (HONDA MOTOR CO., LTD.) [JP/JP]; 〒107-8556 東京都 港区 南青山二丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: MEMBRANE-ELECTRODE STRUCTURE AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 膜-電極構造体及びその製造方法



(57) Abstract: A membrane-electrode structure used in solid polymer fuel cells and a method for producing same are disclosed. A membrane-electrode structure comprises a pair of electrodes each of which has a catalyst layer and a solid polymer electrolyte membrane held between the catalyst layers of the electrodes. The catalyst layers are located inside the periphery of the solid polymer electrolyte membrane. At least one surface of the solid polymer electrolyte membrane is covered with the catalyst layer and an adhesive supporting layer which is provided around the entire periphery of the catalyst layer and supports the solid polymer electrolyte membrane by adhering thereto. A solid polymer fuel cell using the membrane-electrode structure, an electric apparatus or a transport apparatus using the solid polymer fuel cell, and a method for producing the membrane-electrode structure are also disclosed.

[続葉有]



(57) 要約:

本発明は、固体高分子型燃料電池に用いられる膜－電極構造体及びその製造方法に関するものである。

本発明の膜－電極構造体は、触媒層を備える一対の電極と、両電極の該触媒層により挟持された固体高分子電解質膜とを備え、該触媒層は、該固体高分子電解質膜の外周縁よりも内周側に位置し、該固体高分子電解質膜の少なくとも一方の面が、該触媒層を、該触媒層の外周側に全周に亘って設けられ該固体高分子電解質膜に接着して該固体高分子電解質膜を支持する接着性支持層により被覆されている膜－電極構造体である。また、本発明は、該膜－電極構造体を用いる固体高分子型燃料電池、該固体高分子型燃料電池を用いる電気機器や輸送用機器、該膜－電極構造体の製造方法を提供する。

明 細 書

膜－電極構造体及びその製造方法

技術分野

本発明は、固体高分子型燃料電池に用いられる膜－電極構造体及びその
5 の製造方法に関するものである。

背景技術

石油資源が枯渇化する一方、化石燃料の消費による地球温暖化等の環境問題が深刻化している。そこで、二酸化炭素の発生を伴わないクリー
10 ンな電動機用電力源として燃料電池が注目され、広範に開発されている。
また、一部では前記燃料電池が実用化され始めている。前記燃料電池を自動車等に搭載する場合には、高電圧と大電流とが得やすいことから、高分子電解質膜を用いる固体高分子型燃料電池が好適に用いられる。

前記固体高分子型燃料電池に用いる膜－電極構造体として、従来、図
15 8に示すものが知られている（例えば米国特許第5 1 7 6 9 6 6号明細書参照）。

図8に示す膜－電極構造体1 2は、高分子電解質膜2と、高分子電解質膜2を挟持する1対の触媒層3，4と、両触媒層3，4の上に積層された1対の拡散層5，6とからなる。膜－電極構造体1 2では、触媒層
20 3，4と、拡散層5，6とが、高分子電解質膜2と同一の大きさに形成されており、各層3，4，5，6の外周縁が高分子電解質膜2の外周縁に一致するように積層されている。

膜－電極構造体1 2では、拡散層5を介して触媒層3に水素、メタノール等の還元性ガスを導入すると、触媒層3で生成するプロトンが高分

子電解質膜 2 を介して、前記酸素極側の触媒層 4 に移動する。触媒層 4
では、拡散層 6 を介して空気、酸素等の酸化性ガスが導入されており、
前記プロトンが酸素及び電子と反応して水を生成する。従って、両触媒
層 3, 4 を導線を通じて接続することにより、膜-電極構造体 1 2 を燃
5 料電池として用いることができる。

ところが、図 8 に示すように、触媒層 3, 4 と、拡散層 5, 6 との外
周縁が高分子電解質膜 2 の外周縁に一致するように積層されていると、
各拡散層 5, 6 に供給されたガスが高分子電解質膜 2 の外周縁から反対
側に回り込み、互いに混合するとの問題がある。また、触媒層 3, 4 の
10 外周縁同士的位置が近いために、両触媒層 3, 4 が電氣的に短絡する虞
があるという問題もある。

前記問題を解決するために、図 9 に示すように、高分子電解質膜 2 を
触媒層 3, 4、拡散層 5, 6 よりも大きく形成し、触媒層 3, 4、拡散
層 5, 6 の外周縁が高分子電解質膜 2 の外周縁よりも内周側に位置する
15 ようにして積層した膜-電極構造体 1 3 が提案されている（例えば日本
国特許公開公報 2 0 0 0 - 2 2 3 1 3 6 号参照）。

前記構成の膜-電極構造体 1 3 によれば、各拡散層 5, 6 に供給され
たガスを、高分子電解質膜 2 の触媒層 3, 4、拡散層 5, 6 の外周縁か
ら外方に張り出した部分により遮蔽して、その混合を防止することがで
20 きる。また、高分子電解質膜 2 の前記張り出した部分により、両触媒層
3, 4 の電氣的短絡を防止することができる。

しかし、膜-電極構造体 1 3 を用いる燃料電池において、出力を向上
するために高分子電解質膜 2 の膜厚を薄くすると、高分子電解質膜 2 の
機械的強度が低下し、触媒層 3, 4、拡散層 5, 6 の外周縁から張り出
25 した部分が破損しやすくなる。そこで、本出願人により、図 1、図 2 に
示すように、一方の触媒層 4 の外周側全周に亘って高分子電解質膜 2 に

接着して高分子電解質膜 2 を支持する接着性支持層 9 を設け、触媒層 4 と、接着性支持層 9 とにより、高分子電解質膜 2 の一方の面を被覆するようにした膜－電極構造体 1 a, 1 b が提案されている（日本国特許公開公報 2 0 0 3－6 8 3 2 3 号参照）。

- 5 膜－電極構造体 1 a, 1 b では、接着性支持層 9 により、触媒層 3, 4 と、拡散層 5, 6 との外周縁から張り出して外方に延在する高分子電解質膜 2 が保護され、破損を防止することが期待される。また、膜－電極構造体 1 a, 1 b では、触媒層 4 と接着性支持層 9 とを被覆する拡散層 6 を形成することにより、前記高分子電解質膜 2 を保護する作用をさ
10 らに補強することができると期待される。

しかしながら、燃料電池は運転中に高温、高湿の環境に曝されるため、膜－電極構造体 1 a, 1 b の接着性支持層 9 を構成する接着剤の種類によっては、該接着性支持層 9 が高分子電解質膜 2 から剥離してしまい、高分子電解質膜 2 を保護する効果が十分に得られないことがある。

15

発明の開示

本発明は、かかる不都合を解消して、燃料電池運転中の高温、高湿環境下においても固体高分子電解質膜から剥離することのない接着性支持層を備える膜－電極構造体を提供することを目的とする。

20

また、本発明の目的は、前記膜電極構造体を用いる固体高分子型燃料電池、該固体高分子型燃料電池を用いる電気機器、該固体高分子型燃料電池を用いる輸送用機器を提供することにもある。

さらに、本発明の目的は、前記膜－電極構造体の製造方法を提供することにもある。

25

かかる目的を達成するために、本発明の膜－電極構造体は、触媒層を備える 1 対の電極と、両電極の該触媒層により挟持された固体高分子電

解質膜とを備え、該触媒層は、該固体高分子電解質膜の外周縁よりも内周側に位置し、該固体高分子電解質膜の少なくとも一方の面が、該触媒層と、該触媒層の外周側に全周に亘って設けられ該固体高分子電解質膜に接着して該固体高分子電解質膜を支持する接着性支持層とにより被覆
5 されている膜－電極構造体であって、該接着性支持層は分子構造中にフッ素原子を有する接着剤からなることを特徴とする。

本発明の膜－電極構造体によれば、前記接着性支持層は分子構造中にフッ素原子を有する接着剤からなるので、燃料電池運転中の高温、高湿の環境下に曝されても、前記固体高分子電解質膜に対して強固に接着する
10 ることができ、剥離することがない。従って、前記触媒層の外周縁から外方に張り出して延在する前記固体高分子電解質膜を保護して、その破損を防止することができる。前記接着性支持層は、前記固体高分子電解質膜の一方の面にのみ設けられていてもよく、両面に設けられていてもよい。

15 一方、前記接着性支持層が前記固体高分子電解質膜に強固に接着していると、前記高温、高湿環境下において該固体高分子電解質膜が膨張・収縮を繰り返したときに、該接着性支持層が前記膨張・収縮に追従できないことがある。このような場合には、該固体高分子電解質膜が前記接着性支持層の端縁部近傍で膨張・収縮を規制されて、応力集中を生じ、
20 破損する虞がある。そこで、本発明の膜－電極構造体では、前記接着剤は、硬化後に150%以上の引張破断伸びを備えることを特徴とする。

かかる接着剤により構成された接着性支持層によれば、硬化後に150%以上の引張破断伸びを備えるので、前記高温、高湿環境下における前記固体高分子電解質膜の膨張・収縮に追従することができ、その端縁
25 部での該固体高分子電解質膜の応力集中を緩和して破損を防止することができる。

前記接着剤としては、ポリシロキサン化合物と、少なくとも2個のアルケニル基を備える分子とを含むものを挙げるができる。前記接着剤は、前記アルケニル基が前記ポリシロキサン化合物と架橋することにより硬化する。

- 5 前記アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基等の1価の不飽和脂肪族基を挙げるができる。ポリシロキサン化合物と、前記アルケニル基を備える分子とは、互いに独立の分子であってもよく、同一分子内に前記アルケニル基を備えるポリシロキサン化合物であって、分子内架橋反応により硬化するものであってもよい。
- 10 また、本発明の膜－電極構造体は、前記触媒層と前記接着性支持層とを被覆する拡散層を備えることを特徴とする。前記拡散層が、前記触媒層と前記接着性支持層とを被覆することにより、前記触媒層と前記接着性支持層とを補強して、該触媒層の外周縁から外方に張り出して延在する前記固体高分子電解質膜をさらに強力に保護することができる。
- 15 前記拡散層は、供給されたガスを前記触媒層に導くために多孔質からなることが有利である。しかし、前記多孔質からなる拡散層を備える膜－電極構造体において、複数の膜－電極構造体を相互に積層して燃料電池を構成すると、積層方向に過剰な面圧が掛かったときに、該拡散層が塑性変形したり、損傷を受けることが懸念される。
- 20 そこで、本発明の膜－電極構造体は、前記拡散層は多孔質からなり、前記接着性支持層は、前記接着剤が該拡散層に浸透してなる接着剤浸透層により、該拡散層と一体化されていることを特徴とする。前記構成の膜－電極構造体では、前記固体高分子電解質膜の少なくとも一方の面に設けられた前記接着性支持層が、前記接着剤浸透層を介して該接着性支
- 25 持層を被覆する拡散層と一体化されている。従って、前記拡散層の強度が向上され、複数の前記膜－電極構造体を相互に積層して燃料電池を構

成したときに、該拡散層の塑性変形や損傷を防止することができる。

本発明の膜－電極構造体において、前記接着剤浸透層は、前記多孔質からなる拡散層が該接着性支持層を被覆する領域で、該拡散層の空孔部に対する充填率が30～100%となる範囲で、前記接着剤が該拡散層
5 に浸透して形成されていることが好ましい。

前記接着剤浸透層は、前記接着剤の前記空孔部に対する充填率が30%未満では、前記拡散層に十分な強度を付与することができず、該拡散層の塑性変形や損傷を防止することができない。また、前記接着剤の前記空孔部に対する充填率が100%であるときには、前記領域の空孔
10 部の全てに前記接着剤が充填されていることになるので、100%を超える充填率を規定することは意味が無い。

前記接着性支持層は、例えば前記接着剤を前記拡散層上にスクリーン印刷することにより形成することができ、該拡散層の空孔部に対する該接着剤の充填率は該スクリーン印刷の条件を変えることにより調整
15 することができる。前記スクリーン印刷において変更可能な条件としては、スクリーンについてはその材質、メッシュの線径、目開き、スキージについてはその角度、硬度、印圧、走査速度等を挙げることができる。

前記構成を備える膜－電極構造体は、前記1対の触媒層の外周縁が、前記固体高分子電解質膜を挟んで相互に一致するように位置していると、
20 燃料電池を形成したときに、該固体高分子電解質膜は表裏両面の同一位置に該触媒層による応力が集中することになる。この結果、前記固体高分子電解質膜は、前記1対の触媒層の外周縁に挟まれる部分で破損する虞が大きくなる。

そこで、本発明の膜－電極構造体は、前記一方の触媒層の外周縁は、
25 前記固体高分子電解質膜を挟んで、少なくとも一部分が他方の触媒層の外周縁と相異なる部分に位置していることを特徴とする。前記構成によ

れば、前記固体高分子電解質膜の表裏両面で、前記触媒層の外周縁による応力を分散し、該固体高分子電解質膜の破損を防止することができる。

前記応力を分散するために、前記一方の触媒層の外周縁は、前記固体高分子電解質膜を挟んで、他方の触媒層の外周縁よりも内周側に位置し

5 ていることが好ましい。

また、本発明の固体高分子型燃料電池は、前記膜－電極構造体を備えることを特徴とし、本発明の電気機器または輸送用機器は該固体高分子型燃料電池を備えることを特徴とする。前記電気機器としては、例えば、パーソナルコンピュータ、携帯電話等を挙げることができ、本発明の固

10 体高分子型燃料電池は該電気機器の電源、バックアップ電源等として用いることができる。また、前記輸送用機器としては、例えば、自動車、潜水艦等の船舶等を挙げることができ、本発明の固体高分子型燃料電池は該輸送用機器の動力等として用いることができる。

本発明の膜－電極構造体は、触媒層を備える1対の電極と、両電極の

15 該触媒層により挟持された固体高分子電解質膜とを備え、該触媒層は、該固体高分子電解質膜の外周縁よりも内周側に位置し、該固体高分子電解質膜の少なくとも一方の面が、該触媒層と、接着性支持層とにより被覆されており、該接着性支持層は該触媒層の外周側に全周に亘って設けられ該固体高分子電解質膜に接着して支持する膜－電極構造体の製造方

20 法であって、高分子電解質溶液から固体高分子電解質膜を形成する工程と、該固体高分子電解質膜の該接着性支持層により被覆される部分に、表面粗さの最大高さ R_{max} が $3 \sim 20 \mu m$ の範囲にある凹凸を形成する工程と、シート状支持体上に、分子構造中にフッ素原子を有する接着剤を塗布し、乾燥させて該接着性支持層を形成する工程と、該固体高分

25 子電解質膜の該凹凸が形成された部分に、該シート状支持体上に形成された接着性支持層を、加熱下に押圧して接合する工程とを備える製造方

法により有利に製造することができる。

本発明の製造方法によれば、前記固体高分子電解質膜は、前記接着性支持層により被覆される部分に予め表面粗さの最大高さ R_{max} が $3 \sim 20 \mu m$ の範囲にある凹凸が形成されており、前記接着性支持層は、該

5 固体高分子電解質膜の該凹凸が形成された部分に、加熱下に押圧することにより接合される。この結果、前記接着性支持層は、前記凹凸を備える前記固体高分子電解質膜との間で強固な接着力を得ることができ、燃料電池運転中の高温、高湿の環境下に曝されても剥離することがない。

従って、前記触媒層の外周縁から外方に延在する前記固体高分子電解質

10 膜が前記接着性支持層により保護され、その破損を防止することができる。

前記凹凸は、一般に「シボ（皺）」と呼ばれる微小な凹凸であり、例えば、該凹凸と同一の表面粗さを備える金型を前記固体高分子膜に押圧することにより形成することができる。前記凹凸は、前記 R_{max} が 3

15 μm 未満では、前記固体高分子電解質膜と前記接着性支持層との間の接着力を強固にする効果が得られない。また、前記 R_{max} が $20 \mu m$ を超えると、前記固体高分子電解質膜と前記接着性支持層との間で十分な密着性が得られず、却って接着力が低下する。

20 図面の簡単な説明

図 1 は第 1 の実施形態の膜－電極構造体の一構成例を示す説明的断面図である。

図 2 は第 1 の実施形態の膜－電極構造体の他の構成例を示す説明的断面図である。

25 図 3 は第 2 の実施形態の膜－電極構造体の一構成例を示す説明的断面図である。

図 4 は第 2 の実施形態の膜－電極構造体の他の構成例を示す説明的断面図である。

図 5 は接着性支持層の接着強度の測定と該接着性支持層の端縁部近傍における応力集中を調べる試験とに用いる膜－電極構造体の構成を示す説明的断面図である。

図 6 は多孔質からなる拡散層の耐圧強度の測定に用いる膜－電極構造体の構成を示す説明的断面図である。

図 7 は多孔質からなる拡散層の耐圧強度の指標として荷重に対する塑性変形量を示すグラフである。

図 8 は従来 of 膜－電極構造体の一構成例を示す説明的断面図である。

図 9 は従来 of 膜－電極構造体の他の構成例を示す説明的断面図である。

発明を実施するための最良の形態

次に、本発明の第 1 の実施形態について説明する。

図 1 に示すように、本実施形態の膜－電極構造体 1 a は、固体高分子電解質膜 2 と、固体高分子電解質膜 2 を挟持する 1 対の触媒層 3, 4 と、両触媒層 3, 4 の上に積層された 1 対の多孔質拡散層 5, 6 とを備えている。膜－電極構造体 1 a では、触媒層 3 と多孔質拡散層 5 とにより電極 7 が形成されており、触媒層 4 と多孔質拡散層 6 とにより電極 8 が形成されている。

前記固体高分子電解質膜 2 は触媒層 3, 4 よりも大きく形成されており、触媒層 3, 4 は固体高分子電解質膜 2 の外周縁よりも、内周側に位置するように積層されている。そして、固体高分子電解質膜 2 の一方の面は、触媒層 4 と、固体高分子電解質膜 2 に接着されて固体高分子電解質膜 2 を支持する接着性支持層 9 とにより被覆されている。接着性支持層 9 は、触媒層 4 の外周側に全周に亘って設けられており、触媒層 4 と

接着性支持層 9 とは、多孔質拡散層 6 により被覆されている。また、固体高分子電解質膜 2 の他方の面は、触媒層 3 の外周縁から外方に張り出して延在する部分が露出されている。

膜－電極構造体 1 a では、触媒層 3 は触媒層 4 よりも大きく形成されており、触媒層 4 の外周縁は、固体高分子電解質膜 2 を挟んで、触媒層 3 の外周縁よりも内周側に位置している。しかし、図 2 に示す膜－電極構造体 1 b のように、触媒層 4 が触媒層 3 よりも大きく形成されていて、触媒層 3 の外周縁が、固体高分子電解質膜 2 を挟んで、触媒層 4 の外周縁よりも内周側に位置するようにしてもよい。

- 10 前記固体高分子電解質膜 2 は、パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物（例えば、デュポン社製ナフィオン（商品名）、スルホン化ポリアリーレン化合物等の高分子電解質からなり、例えば 50 μm の乾燥膜厚を備えている。

前記触媒層 3, 4 は、触媒粒子とイオン導伝性バインダーとからなる。

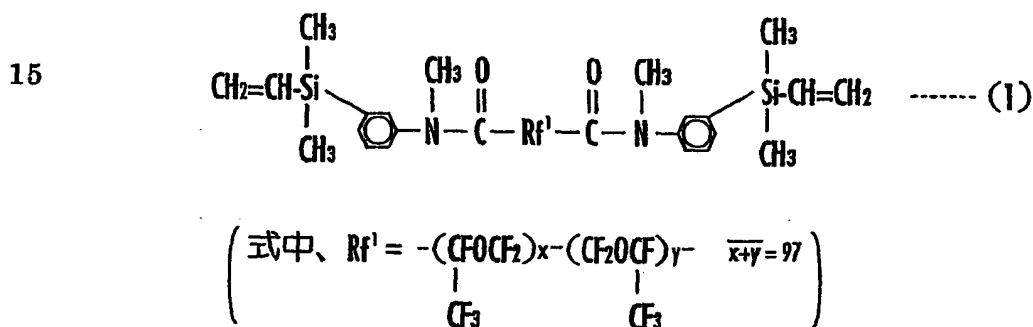
- 15 前記触媒粒子としては、例えば、カーボンブラック（ファーネスブラック）に白金粒子を、白金：カーボン粒子＝1：1（重量比）となるように担持させたものを用いる。また、イオン導伝性バインダーとしては、前記高分子電解質が用いられる。

- 20 前記多孔質拡散層 5, 6 は、カーボンペーパーと、該カーボンペーパー上に形成された図示しない下地層とからなる。前記下地層は、例えば、カーボンブラックと、ポリテトラフルオロエチレン粒子との 4：6（重量比）の混合物であり、該下地層上に触媒層 3, 4 が形成される。

- 25 前記接着性支持層 9 は、分子構造中にフッ素原子を有する接着剤により構成されている。前記接着剤は、ポリシロキサン化合物と、少なくとも 2 個のアルケニル基を備える分子とを含み、前記アルケニル基が前記ポリシロキサン化合物と架橋することにより硬化するものが好ましい。

また、前記接着剤は、硬化後に150%以上の引張破断伸びを備えることが好ましい。

このような接着剤として、例えば、次式(1)で示されるポリマー
(粘度4.4 Pa・s、平均分子量16500、ビニル基量0.012
5 モル/100g) 100重量部、オルガノハイドロジェンポリシロキサン
(鐘淵化学工業株式会社製、商品名: CR-100) 4重量部、可塑
剤(出光石油化学株式会社製、商品名: PAO-5010) 8重量部、
ヒュームドシリカ(日本シリカ工業株式会社製) 12重量部、オルガノ
シラン(信越化学工業株式会社製、商品名: KBM-303) 3重量部
10 を攪拌し、脱泡したものに、反応触媒として、ビス(1,3-ジビニル
-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン)白金触媒を白金が次式
(1)で示されるポリマーのビニル基量のモル数に対して 5×10^{-4}
当量となるように添加したものを挙げるができる。



20 または、前記接着剤として、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基
封鎖メチル(3,3,3-トリフルオロプロピル)ポリシロキサン(粘
度1.0 Pa・s、珪素原子結合ビニル基含有量1.0重量%) 100
重量部、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチル
ハイドロジェンシロシキ(3,3,3-トリフルオロプロピル)ポリシ
25 ロキサン(粘度0.01 Pa・s、珪素原子結合ビニル基含有量0.5
重量%) 3.5重量部、フェロセン0.01重量部を攪拌し、脱泡した

ものに、反応触媒として、ビス（1，3－ジビニル－1，1，3，3－
テトラメチルジシロキサン）白金触媒を、白金が分子鎖両末端ジメチル
ビニルシロキシ基封鎖メチル（3，3，3－トリフルオロプロピル）ポ
リシロキサンに対して重量比で5 p p mとなるように添加したものを挙
5 げることができる。

本実施形態では、前記膜－電極構造体1 a，1 bを次のようにして製
造する。

まず、パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物（例えば、デ
ュポン社製ナフィオン（商品名））、スルホン化ポリアリーレン化合物等
10 の有機溶媒溶液から、キャスト法により固体高分子電解質膜2を形成す
る。固体高分子電解質膜2は、例えば50 μ mの乾燥膜厚を備えている。

次に、固体高分子電解質膜2の触媒層4が形成される側の、触媒層4
が形成される領域の外周側の全周に亘る接着性支持層9が形成される領
域に、表面粗さの最大高さR_{max}が5～50 μ mの範囲にある金型を、
15 加熱下に押圧する。この結果、前記金型の表面形状が転写され、固体高
分子電解質膜2の接着性支持層9が形成される領域に、表面粗さの最大
高さR_{max}が3～20 μ mの範囲にある凹凸が形成される。

次に、カーボンブラックに白金粒子を担持させた触媒粒子を、前記高
分子電解質溶液からなるイオン導伝性バインダーに均一に分散させるこ
20 とにより触媒ペーストを調製する。

次に、カーボンブラックとポリテトラフルオロエチレン（PTFE）
粒子との混合物をエチレングリコールに均一に分散させたスラリーを、
カーボンペーパーの片面に塗布、乾燥させて下地層を形成し、該カーボ
ンペーパーと下地層とからなる多孔質拡散層5，6を形成する。このと
25 き、多孔質拡散層5は固体高分子電解質膜2の外周縁の内周側に納まる
大きさとし、多孔質拡散層6は固体高分子電解質膜2と同一の大きさと

する。

次に、多孔質拡散層 5 の下地層上に全面に亘って、前記触媒ペーストを塗布し、乾燥させることにより触媒層 3 を形成する。一方、多孔質拡散層 6 には、触媒層 4 の外周側となる部分の全周に亘って、接着剤を塗布し、接着性支持層 9 を形成する。そして、接着性支持層 9 の内周側に、前記触媒ペーストを塗布し、乾燥させることにより触媒層 4 を形成する。

このとき、膜－電極構造体 1 a では触媒層 4 が触媒層 3 の外周縁の内周側に納まる大きさとする。また、膜－電極構造体 1 b では触媒層 3 が触媒層 4 の外周縁の内周側に納まる大きさとする。

10 次に、固体高分子電解質膜 2 を、触媒層 3 が形成された多孔質拡散層 5 と、触媒層 4 が形成され、触媒層 4 の外周側に全周に亘って接着性支持層 9 が形成された多孔質拡散層 6 とを、それぞれ触媒層 3, 4 を備える側で高分子電解質膜 2 に積層して、加熱下に押圧する。この結果、固体高分子電解質膜 2 に触媒層 3, 4 が接合されて一体化し、膜－電極構造体 1 a, 1 b を得ることができる。

次に、本発明の第 2 の実施形態について説明する。

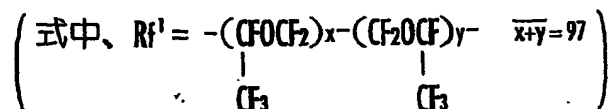
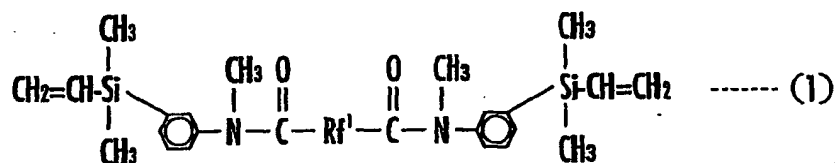
図 3 に示すように、本実施形態の膜－電極構造体 1 c は、接着性支持層 9 を構成する前記接着剤が、多孔質拡散層 6 が接着性支持層 9 を被覆する領域で多孔質拡散層 6 に浸透して、接着剤浸透層 10 を形成していること以外は、図 1 に示す膜－電極構造体 1 a と全く同一の構成を備えている。

接着剤浸透層 10 では、多孔質拡散層 6 の空孔部に対する充填率が 30 ～ 100 % となる範囲で、前記接着剤が多孔質拡散層 6 に浸透している。この結果、接着性支持層 9 と多孔質拡散層 6 とが、接着剤浸透層 10 を介して一体化されている。

また、膜－電極構造体 1 c では、触媒層 3 は触媒層 4 よりも大きく形

成されており、触媒層 4 の外周縁は、固体高分子電解質膜 2 を挟んで、触媒層 3 の外周縁よりも内周側に位置している。しかし、図 4 に示す膜-電極構造体 1 d のように、触媒層 4 が触媒層 3 よりも大きく形成されていて、触媒層 3 の外周縁が、固体高分子電解質膜 2 を挟んで、触媒層 4 の外周縁よりも内周側に位置するようにしてもよい。

本実施形態では、前記接着剤として、例えば、次式 (1) で示されるポリマー（粘度 4.4 Pa・s、平均分子量 16500、ビニル基量 0.012 モル/100 g）100 重量部、オルガノハイドロジェンポリシロキサン（鐘淵化学工業株式会社製、商品名：CR-100）5 重量部、可塑剤（出光石油化学株式会社製、商品名：PAO-5010）8 重量部、ヒュームドシリカ（日本シリカ工業株式会社製）12 重量部、オルガノシラン（信越化学工業株式会社製、商品名：KBM-303）3 重量部を攪拌し、脱泡したものに、反応触媒として、ビス（1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン）白金触媒を白金が次式 (1) で示されるポリマーのビニル基量のモル数に対して 5×10^{-4} 当量となるように添加したものを挙げることができる。



または、前記接着剤として、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチル（3,3,3-トリフルオロプロピル）ポリシロキサン（粘度 1.0 Pa・s、珪素原子結合ビニル基含有量 1.0 重量%）100 重量部、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチル

図 1 ~ 4 では、触媒層 4 の外周縁と接着性支持層 9 の内周縁とが密着して形成されているが、接着性支持層 9 は触媒層 4 の外周側に全周に亘って形成されていればよく、触媒層 4 の外周縁と接着性支持層 9 の内周縁との間に間隙が設けられていてもよい。また、図 1 ~ 4 では、接着性支持層 9 が設けられている面と反対側の面では、触媒層 3 の上に同一の大きさの多孔質拡散層 5 が積層されているが、多孔質拡散層 5 は触媒層 3 より大きく、例えば固体高分子電解質膜 2 と同一の大きさを備えていてもよい。

さらに、図 1 ~ 4 では、固体高分子電解質膜 2 の一方の面のみが、触媒層 4 と接着性支持層 9 とにより被覆されているが、他方の面についても触媒層 3 の外周側に全周に亘って接着性支持層 9 を形成し、触媒層 3 と接着性支持層 9 とにより被覆するようにしてもよい。この場合、接着性支持層 9 は、触媒層 3 の外周縁から外方に延在する固体高分子電解質膜 2 の少なくとも一部を被覆していればよく、全体を被覆する必要はない。

膜-電極構造体 1 a, 1 b, 1 c, 1 d では、電極 7 を燃料極（アノード）として多孔質拡散層 5 を介して触媒層 3 に水素、メタノール等の還元性ガスを導入する一方、電極 8 を酸素極（カソード）として多孔質

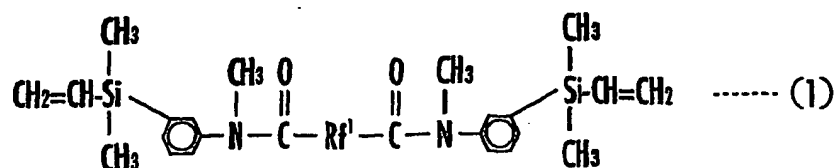
拡散層 6 を介して触媒層 4 に空気、酸素等の酸化性ガスを導入する。このようにすると、燃料極（電極 7）側では、触媒層 3 に含まれる触媒の作用により、前記還元性ガスからプロトン及び電子が生成し、前記プロトンは固体高分子電解質膜 2 を介して、前記酸素極（電極 8）側の触媒層 4 に移動する。そして、前記プロトンは、触媒層 4 に含まれる触媒の作用により、触媒層 4 に導入される前記酸化性ガス及び電子と反応して水を生成する。従って、前記燃料極と酸素極とを導線を介して接続することにより、前記燃料極で生成した電子を前記酸素極に送る回路が形成され、電流を取り出すことができ、膜－電極構造体 1 a, 1 b, 1 c, 1 d を燃料電池として用いることができる。

次に、本発明の実施例と比較例とを示す。

〔実施例 1〕

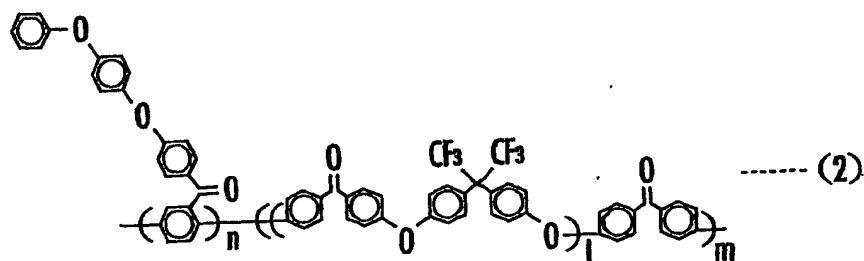
本実施例では、まず、次式（1）で示されるポリマー（粘度 $4.4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、平均分子量 16500、ビニル基量 0.012 mol/100 g ）100 重量部、オルガノヒドロジェンポリシロキサン（鐘淵化学工業株式会社製、商品名：CR-100）4 重量部、可塑剤（出光石油化学株式会社製、商品名：PAO-5010）8 重量部、ヒュームドシリカ（日本シリカ工業株式会社製）12 重量部、オルガノシラン（信越化学工業株式会社製、商品名：KBM-303）3 重量部を撹拌し、脱泡したものに、反応触媒として、ビス（1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン）白金触媒のキシレン溶液（ $8.3 \times 10^{-5} \text{ mol}/\mu\text{l}$ ）を、白金が式（1）で示されるポリマーのビニル基量のモル数に対して 5×10^{-4} 当量となるように添加して、接着剤を調製した。

17


$$\left(\text{式中、Rf}' = \begin{array}{c} \text{-(CFOCF}_2\text{)}_x\text{-(CF}_2\text{OCF)}_y\text{-} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{CF}_3 \qquad \text{CF}_3 \end{array} \quad \overline{x+y}=97 \right)$$

前記接着剤について、JIS K 6301に準拠して硬化後の引張破断伸びを測定したところ、210%であった。

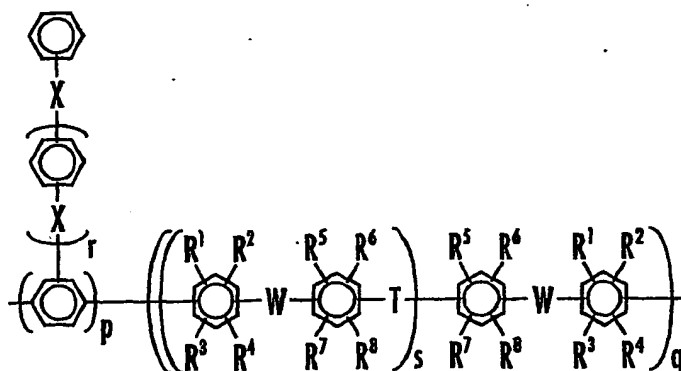
次に、次式(2)で示されるポリアリーレン化合物に濃硫酸を加え、スルホン化ポリアリーレン化合物を調製した。



式(2)において、 $n:m=0.5\sim 100:99.5\sim 0$ であり、

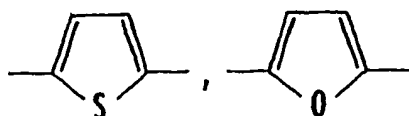
1 は 1 以上の整数である。

尚、本明細書では、「スルホン化ポリアリーレン化合物」とは、次式の構成を備えるポリマーのスルホン化物を意味する。



(式中、 $-X-$ は単結合、または2価の有機基であり、 $-W-$ は2価の電子吸引性基であり、 $-I-$ は2価の有機基であり、 $R^1 \sim R^4$ はフッ素原子、水素原子、アルキル基、アリール基またはアリル基であって互いに同一でも異なってもよく、 p は0.5～100であり、 q は99.5～0であり、 r は0～10の整数であり、 s は1～100の整数である)

前記2価の有機基としては、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_p-$ (p は1~10の整数)、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 等の電子吸引性基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 等の基、さらに次式で表される電子供与性基等を挙げるこ
5 ができる。



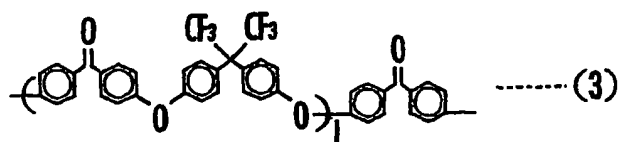
また、前記2価の電子吸引性基としては、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_p-$ (p は1~10の整数)、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 等の基を挙げるこ
10 ができる。

式(2)で示されるポリアリーレン化合物は、次のようにして調製した。

まず、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン(ビスフェノールAF)67.3重量部、4,4'-ジクロロベンゾフェノン53.5重量部、炭酸カリウム34.6重量部を、N,N-ジメチルアセトアミドとトルエンとの混合溶媒中、窒素雰囲気下で加熱し、攪拌しながら130℃で反応させた。反応により生成する水をトルエンと共沸させて系外に除去しながら、水の生成が殆ど認められなくなるまで反応させた後、反応温度を徐々に1
15 50℃まで上げてトルエンを除去した。150℃で10時間反応を続けた後、4,4'-ジクロロベンゾフェノン3.3重量部を加え、さらに5時間反応した。

得られた反応液を冷却後、副生した無機化合物の沈殿物を濾過して除去し、濾液をメタノール中に投入した。沈殿した生成物を濾別、回収し
25 て乾燥後、テトラヒドロフランに溶解した。これをメタノールで再沈殿し、次式(3)で示されるオリゴマーを得た(収率93%)。式(3)

中、1の平均値は18.9であった。



- 5 次に、式(3)で示されるオリゴマー28.4重量部、2,5-ジクロロ-4'-(4-フェノキシ)フェノキシベンゾフェノン29.2重量部、ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケルジクロリド1.37重量部、ヨウ化ナトリウム1.36重量部、トリフェニルホスフィン7.34重量部、亜鉛末11.0重量部をフラスコに取り、乾燥窒素置換した。次に、N-メチル-2-ピロリドンを加え、80℃に加熱して攪拌
- 10 下に4時間重合を行った。重合溶液をテトラヒドロフランで希釈し、塩酸/メタノールで凝固させ回収した。回収物に対してメタノール洗浄を繰り返し、テトラヒドロフランに溶解した。これをメタノールで再沈殿して精製し、濾集したポリマーを真空乾燥して、式(2)で示されるポリアリーレン化合物を得た(収率96%)。
- 15

次に、次式(2)で示されるポリアリーレン化合物のスルホン化は、該ポリアリーレン化合物に96%硫酸を加え、窒素気流下に24時間攪拌することにより行った。得られた溶液を大量のイオン交換水中に注ぎ入れてポリマーを沈殿させ、洗浄水のpHが5になるまでポリマーの洗

20 浄をくり返した後、乾燥して、イオン交換容量2.0 meq/gのスルホン化ポリアリーレン化合物を得た(収率96%)。

次に、前記スルホン化ポリアリーレン化合物をN-メチルピロリドンに溶解して高分子電解質溶液を調製し、該高分子電解質溶液からキャスト法により成膜して、オープンにて乾燥することにより、乾燥膜厚50

25 μmの固体高分子電解質膜2を調製した。

次に、カーボンブラック(ファーネスブラック)に白金粒子を、カー

ボンブラック：白金＝１：１の重量比で担持させて触媒粒子を調製した。
次に、前記触媒粒子をイオン導伝性高分子バインダー溶液としてのパー
フルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物（例えば、デュボン社製ナ
フィオン（商品名））溶液に、触媒粒子：バインダー溶液＝１：１の重
5 量比で均一に分散させることにより、触媒ペーストを調製した。

次に、カーボンブラックとポリテトラフルオロエチレン（PTFE）
粒子とを４：６の重量比で混合して得られた混合物をエチレングリコー
ルに均一に分散させたスラリーを、カーボンペーパーの片面に塗布、乾
燥させて下地層を形成し、該カーボンペーパーと下地層とからなる多孔
10 質拡散層５，６を形成した。尚、多孔質拡散層５は固体高分子電解質膜
２の外周縁の内周側に納まる大きさとし、多孔質拡散層６は固体高分子
電解質膜２と同一の大きさとした。

次に、多孔質拡散層５の下地層上に全面に亘って、スクリーン印刷に
より前記触媒ペーストを白金量が 0.5 mg/cm^2 となるように塗布
15 し、 60°C で１０分間加熱した後、減圧下に 120°C で１５分間加熱し
て、乾燥させることにより触媒層３を形成した。

次に、多孔質拡散層６の触媒層４の外周側となる部分の全周に亘って、
スクリーン印刷により前記接着剤を塗布し、接着性支持層９を形成した。
次に、多孔質拡散層６に形成された接着性支持層９の内周側に、スクリ
20 ーン印刷により前記触媒ペーストを白金量が 0.5 mg/cm^2 となる
ように塗布し、 60°C で１０分間加熱した後、減圧下に 120°C で１５
分間加熱して、乾燥させることにより触媒層４を形成した。触媒層４は、
触媒層３の外周縁の内周側に納まる大きさとした。

次に、固体高分子電解質膜２を触媒層３，４で挟持し、 150°C 、 $2.$
25 5 MPa で１５分間のホットプレスを行うことにより一体化し、図１に
示す膜－電極構造体１aを製造した。

21

次に、接着性支持層 9 の接着強度の測定と、接着性支持層 9 の端縁部近傍における固体高分子電解質膜 2 の応力集中を調べる試験とに用いるために、図 5 に示す膜－電極構造体 11a を製造した。膜－電極構造体 11a は、次の点を除いて、膜－電極構造体 1a と全く同一の構成を備えている。

- (1) 触媒層 3, 4 が同一の大きさを備え固体高分子電解質膜 2 を挟んで外周縁が一致するように積層されている点。
- (2) 多孔質拡散層 5 が触媒層 3 の外周縁から外方に延在されている点。
- (3) 固体高分子電解質膜 2 と多孔質拡散層 6 とが接着性支持層 9 の外周縁から外方に延在されている点。
- (4) 触媒層 4 の外周縁と接着性支持層 9 の内周縁との間に間隙 9a が設けられている点。

次に、膜－電極構造体 11a を、23℃、相対湿度 30% の環境下に 100 時間放置した後、多孔質拡散層 5 のカーボンペーパーのみを剥離し、図 5 の断面方向に沿って、1cm 幅の短冊状に裁断して試験片を作成した。

次に、前記試験片の接着性支持層 9 の外周縁から外方に延在された固体高分子電解質膜 2 と多孔質拡散層 6 との端部を把持し、互いに離反する方向に 1mm/秒の速度で引張り、接着性支持層 9 が剥離しつつあるときの荷重を剥離強度として測定した。測定は、試験片 5 個について行い、その平均値を求めて初期強度とした。結果を表 1 に示す。

次に、燃料電池運転中の高温、高温環境を想定して、前記試験片をポリテトラフルオロエチレン製のパンチングシートで挟み、面圧 490kPa の荷重を付与して、95℃の水に 5 時間浸漬し、100℃で 5 時間乾燥する操作を 1 サイクルとして繰り返す処理を行った。前記処理を 10 サイクル、50 サイクル、100 サイクル、200 サイクルの各サイ

クル行った後に、前記初期強度と全く同一にして各サイクル後の剥離強度を求めた。結果を表1に示す。

また、前記処理を10サイクル、50サイクル、100サイクル、200サイクルの各サイクル行った後に、固体高分子電解質膜2の間隙9aに面する部分と、接着性支持層9の外周縁の近傍の部分とのクラックの有無を光学顕微鏡及び走査電子顕微鏡により調べ、各サイクル後の応力集中の指標とした。応力集中は、前記部分のクラックが多いほど、大である。結果を表2に示す。

〔実施例2〕

10 本実施例では、ヒュームドシリカの配合量を20重量部とした以外は、実施例1と全く同一にして接着剤を調製した。前記接着剤について、実施例1と全く同一にして硬化後の引張破断伸びを測定したところ、150%であった。

次に、実施例1で用いた接着剤に代えて、本実施例で調製した前記接着剤を用いた以外は、実施例1と全く同一にして図1に示す膜-電極構造体1aと、図5に示す膜-電極構造体11aとを製造し、実施例1と全く同一にして固体高分子電解質膜2の応力集中を調べた。結果を表2に示す。

〔実施例3〕

20 本実施例では、まず、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチル(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)ポリシロキサン(粘度1.0 Pa・s、珪素原子結合ビニル基含有量1.0重量%)100重量部、分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルヒドロジェンシロキシ(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)ポリシロキサン(粘度0.01 Pa・s、珪素原子結合ビニル基含有量0.5重量%)3.5重量部、フェロセン0.01重量部を攪拌し、脱泡したものに、

反応触媒として、ビス（１，３－ジビニル－１，１，３，３－テトラメ
チルジシロキサン）白金触媒のキシレン溶液（ 8.3×10^{-5} モル/
 μl ）を、白金が分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチル
（３，３，３－トリフルオロプロピル）ポリシロキサンに対して重量比
5 で５ppmとなるように添加して、接着剤を調製した。前記接着剤につ
いて、実施例１と全く同一にして硬化後の引張破断伸びを測定したとこ
ろ、２５０％であった。

次に、実施例１で用いた接着剤に代えて、本実施例で調製した前記接
着剤を用いた以外は、実施例１と全く同一にして図１に示す膜－電極構
10 造体１aと、図５に示す膜－電極構造体１１aとを製造し、実施例１と
全く同一にして接着性支持層９の剥離強度を求めた。結果を表１に示す。

また、実施例１と全く同一にして固体高分子電解質膜２の応力集中を
調べた。結果を表２に示す。

〔比較例１〕

15 本比較例では、式（１）で示されるポリマーに代えて、分子内にフッ
素原子を含まないイソブチレン樹脂（鐘淵化学工業株式会社製、商品
名：エピオン）を用いた以外は実施例１と全く同一にして接着剤を調製
した。

次に、実施例１で用いた接着剤に代えて、本比較例で調製した前記接
20 着剤を用いた以外は、実施例１と全く同一にして図１に示す膜－電極構
造体１aと、図５に示す膜－電極構造体１１aとを製造し、実施例１と
全く同一にして接着性支持層９の剥離強度を求めた。結果を表１に示す。

〔比較例２〕

本比較例では、実施例１で用いた接着剤に代えて、分子内にフッ素原
25 子を含まないシリコン系接着剤（株式会社スリーボンド製、商品名：
１２０９）を用いた以外は、実施例１と全く同一にして図１に示す膜－

電極構造体 1 a と、図 5 に示す膜－電極構造体 1 1 a とを製造し、実施例 1 と全く同一にして接着性支持層 9 の剥離強度を求めた。結果を表 1 に示す。

〔比較例 3〕

5 本比較例では、実施例 1 で用いた接着剤に代えて、分子内にフッ素原子を含まないシリコン系接着剤（株式会社スリーボンド製、商品名：1 2 1 1）を用いた以外は、実施例 1 と全く同一にして図 1 に示す膜－電極構造体 1 a と、図 5 に示す膜－電極構造体 1 1 a とを製造し、実施例 1 と全く同一にして接着性支持層 9 の剥離強度を求めた。結果を表 1
10 に示す。

〔比較例 4〕

本比較例では、ヒュームドシリカの配合量を 3 0 重量部とした以外は、実施例 1 と全く同一にして接着剤を調製した。前記接着剤について、実施例 1 と全く同一にして硬化後の引張破断伸びを測定したところ、1 2
15 0 % であった。

次に、実施例 1 で用いた接着剤に代えて、本比較例で調製した前記接着剤を用いた以外は、実施例 1 と全く同一にして図 1 に示す膜－電極構造体 1 a と、図 5 に示す膜－電極構造体 1 1 a とを製造し、実施例 1 と全く同一にして固体高分子電解質膜 2 の応力集中を調べた。結果を表 2
20 に示す。

〔比較例 5〕

本比較例では、ヒュームドシリカの配合量を 4 0 重量部とした以外は、実施例 1 と全く同一にして接着剤を調製した。前記接着剤について、実施例 1 と全く同一にして硬化後の引張破断伸びを測定したところ、9
25 0 % であった。

次に、実施例 1 で用いた接着剤に代えて、本比較例で調製した前記接

着剤を用いた以外は、実施例 1 と全く同一にして図 1 に示す膜－電極構造体 1 a と、図 5 に示す膜－電極構造体 1 1 a とを製造し、実施例 1 と全く同一にして固体高分子電解質膜 2 の応力集中を調べた。結果を表 2 に示す。

5

〔表 1〕 接着性支持層 9 の剥離強度 (g f / c m)

	実施例 1	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
初期強度	1 5 8	1 2 2	5 2	3 1	8 4
1 0 サイクル後	1 4 1	1 0 1	剥離	剥離	4 0
5 0 サイクル後	1 3 1	9 0	剥離	剥離	剥離
1 0 0 サイクル後	1 1 7	8 3	剥離	剥離	剥離
2 0 0 サイクル後	9 8	7 5	剥離	剥離	剥離

〔表 2〕 接着性支持層 9 の硬化後の引張破断伸びと

固体高分子電解質膜 2 のクラックの有無

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 4	比較例 5
引張破断伸び (%)	2 1 0	1 5 0	2 5 0	1 2 0	9 0
1 0 サイクル後	○	○	○	○	○
5 0 サイクル後	○	○	○	○	×
1 0 0 サイクル後	○	○	○	×	×
2 0 0 サイクル後	○	○	○	×	×

10 ○…クラックなし ×…クラックあり

表 1 から、分子内にフッ素分子を含む接着剤からなる接着性支持層 9 (実施例 1, 3) は、燃料電池運転中の高温、高湿環境を想定した処理を 2 0 0 サイクル繰り返した後でも剥離強度が高く良好な接着強度を得ることができることが明らかである。これに対し、分子内にフッ素分子を含まない接着剤からなる接着性支持層 9 (比較例 1 ~ 3) は、初期剥離強度が低く、前記処理により容易に剥離し、十分な接着強度を得ることができないことが明らかである。

15

また、表 2 から、硬化後の引張破断伸びが 150 % 以上である接着剤からなる接着性支持層 9 を使用した場合（実施例 1 ～ 3）には、燃料電池運転中の高温、高湿環境を想定した処理を 200 サイクル繰り返した後も、固体高分子電解質膜 2 にクラックが認められず、応力集中が緩和されていることが明らかである。これに対し、硬化後の引張破断伸びが 150 % 未満である接着剤からなる接着性支持層 9 を使用した場合（比較例 4, 5）には、前記処理により容易に固体高分子電解質膜 2 にクラックが生じ、応力集中を緩和できないことが明らかである。

〔実施例 4〕

10 本実施例では、実施例 1 と全く同一の高分子電解質溶液からキャスト法により形成した膜を、オープンにて 80 °C の温度で 2 時間乾燥することにより、乾燥膜厚 50 μ m の固体高分子電解質膜 2 を調製した。得られた固体高分子電解質膜 2 は、蒸留水中に 24 時間浸漬して、不純物を除去したのち、乾燥した。

15 次に、実施例 1 で用いた固体高分子電解質膜 2 に代えて、本実施例で調製した固体高分子電解質膜 2 を用い、該固体高分子電解質膜 2 の接着性支持層 9 が形成される領域に、表面粗さの最大高さ R_{max} が 3 ～ 20 μ m の範囲にある凹凸（図示せず）を形成した以外は、実施例 1 と全く同一にして図 1 に示す膜－電極構造体 1 a と、図 5 に示す膜－電極構造体 11 a とを製造した。

前記凹凸の形成は、固体高分子電解質膜 2 の触媒層 4 が形成される側の、触媒層 4 が形成される領域の外周側の全周に亘る接着性支持層 9 が形成される領域に、表面粗さの最大高さ R_{max} が 5 ～ 50 μ m の範囲にある「シボ」を備える金型を、40 °C、10 MPa で 10 分間プレス
25 することにより行った。この結果、前記金型の「シボ」の形状が転写され、固体高分子電解質膜 2 の接着性支持層 9 が形成される領域に、前記

凹凸が形成された。

次に、本実施例で得られた膜－電極構造体 11a について、実施例 1 と全く同一にして接着性支持層 9 の剥離強度（初期強度）を求めたところ、 208 gf/cm であった。従って、本実施例の製造方法によれば、
5 実施例 1, 3 で得られた膜－電極構造体 1a, 11a の接着性支持層 9 よりも、さらに優れた接着強度を備える接着性支持層 9 が得られることが明らかである。

〔実施例 5〕

本実施例では、まず、オルガノハイドロジェンポリシロキサンの使用
10 量を 5 重量部とした以外は、実施例 1 と全く同一にして接着剤を調製した。次に、触媒層 3 を形成するときに、触媒ペーストを減圧下に 120°C で 30 分間加熱して乾燥させ、接着性支持層 9 を形成するときに、多孔質拡散層 6 が接着性支持層 9 を被覆する領域に前記接着剤を浸透せしめ、接着剤浸透層 10 を形成したこと以外は、実施例 1 と全く同一に
15 して、図 3 に示す膜－電極構造体 1c を製造した。

本実施例では、多孔質拡散層 6 の触媒層 4 の外周側となる部分の全周に亘って、スクリーン印刷機（マイクロテック社製、商品名：MT-750T）により前記接着剤を塗布し、接着性支持層 9 を形成した。このとき、前記スクリーン印刷機において、ステンレス（SUS304）製
20 で線径 $30 \mu\text{m}$ 、目開き 250 メッシュ／インチのスクリーンを用い、多孔質拡散層 6 が接着性支持層 9 を被覆する領域に、多孔質拡散層 6 の空孔部に対する充填率が 40% となるようにして前記接着剤を浸透せしめ、接着剤浸透層 10 を形成した。

次に、多孔質拡散層 6 の耐圧強度を測定するために、図 6 に示す膜－
25 電極構造体 11b を製造した。膜－電極構造体 11b は、次の点を除いて、膜－電極構造体 1c と全く同一の構成を備えている。

(1) 触媒層 3, 4 が同一の大きさを備え固体高分子電解質膜 2 を挟んで外周縁が一致するように積層されている点。

(2) 多孔質拡散層 5 が触媒層 3 の外周縁から外方に延在されている点。

(3) 固体高分子電解質膜 2 と多孔質拡散層 6 とが接着性支持層 9 の外周縁から外方に延在されている点。

(4) 触媒層 4 と接着性支持層 9 との間に間隙 9 a が設けられている点。

次に、膜-電極構造体 11 b を、23℃、相対湿度 30% の環境下に 12 時間放置した後、接着性支持層 9 と接着剤浸透層 10 とが設けられている部分に 0 ~ 800 N/cm² の荷重を加えた後、該荷重を解放し、
10 該荷重に対する該部分の多孔質拡散層 6 の塑性変形量を測定して、多孔質拡散層 6 の耐圧強度の指標とした。結果を図 7 に示す。

〔実施例 6〕

本実施例では、実施例 5 で用いたものと同じのスクリーン印刷機において、ポリエステル製で線径 45 μm、目開き 150 メッシュ/インチ
15 のスクリーンを用い、多孔質拡散層 6 が接着性支持層 9 を被覆する領域に、多孔質拡散層 6 の空孔部に対する充填率が 60% となるようにして前記接着剤を浸透せしめて、接着剤浸透層 10 を形成した以外は、実施例 5 と全く同一にして図 3 に示す膜-電極構造体 1 c と、図 6 に示す膜-電極構造体 11 b とを製造し、実施例 5 と全く同一にして多孔質拡散
20 層 6 の耐圧強度を調べた。結果を図 7 に示す。

〔実施例 7〕

本実施例では、実施例 5 で用いたものと同じのスクリーン印刷機において、ポリエステル製で線径 55 μm、目開き 100 メッシュ/インチ
25 のスクリーンを用い、多孔質拡散層 6 が接着性支持層 9 を被覆する領域に、多孔質拡散層 6 の空孔部に対する充填率が 70% となるようにして前記接着剤を浸透せしめて、接着剤浸透層 10 を形成した以外は、実施

例 5 と全く同一にして図 3 に示す膜－電極構造体 1 c と、図 6 に示す膜－電極構造体 1 1 b とを製造し、実施例 5 と全く同一にして多孔質拡散層 6 の耐圧強度を調べた。結果を図 7 に示す。

図 7 から、接着剤浸透層 1 0 を備える膜－電極構造体 1 1 b（実施例 5 5 ～ 7）によれば、荷重に対する塑性変形量が小さく耐圧強度に優れており、多孔質拡散層 6 の塑性変形や損傷を抑制することができることが明らかである。

産業上の利用可能性

- 10 本発明は、電気機器、輸送用機器に用いられる固体高分子型燃料電池、特に車載用固体高分子型燃料電池の膜－電極構造体として利用することができる。

請 求 の 範 囲

1. 触媒層を備える1対の電極と、両電極の該触媒層により挟持された固体高分子電解質膜とを備え、

該触媒層は、該固体高分子電解質膜の外周縁よりも内周側に位置し、

- 5 該固体高分子電解質膜の少なくとも一方の面が、該触媒層と、該触媒層の外周側に全周に亘って設けられ該固体高分子電解質膜に接着して該固体高分子電解質膜を支持する接着性支持層とにより被覆されている膜－電極構造体であって、

- 10 該接着性支持層は分子構造中にフッ素原子を有する接着剤からなることを特徴とする膜－電極構造体。

2. 前記接着剤は、硬化後に150%以上の引張破断伸びを備えることを特徴とする請求の範囲1記載の膜－電極構造体。

- 15 3. 前記接着剤は、ポリシロキサン化合物と、少なくとも2個のアルケニル基を備える分子とを含むことを特徴とする請求の範囲1記載の膜－電極構造体。

4. 前記触媒層と前記接着性支持層とを被覆する拡散層を備えることを特徴とする請求の範囲1記載の膜－電極構造体。

- 20 5. 前記拡散層は多孔質からなり、前記接着性支持層は、前記接着剤が該拡散層に浸透してなる接着剤浸透層により、該拡散層と一体化されていることを特徴とする請求の範囲4記載の膜－電極構造体。

6. 前記接着剤浸透層は、前記多孔質からなる拡散層が該接着性支持層を被覆する領域で、該拡散層の空孔部に対する充填率が30～100%となる範囲で、前記接着剤が該拡散層に浸透して形成されていることを特徴とする請求の範囲5記載の膜－電極構造体。

- 25 7. 前記一方の触媒層の外周縁は、前記固体高分子電解質膜を挟んで、少なくとも一部分が他方の触媒層の外周縁と相異なる部分に位置してい

ることを特徴とする請求の範囲1記載の膜－電極構造体。

8. 前記一方の触媒層の外周縁は、前記固体高分子電解質膜を挟んで、他方の触媒層の外周縁よりも内周側に位置していることを特徴とする請求の範囲7記載の膜－電極構造体。

- 5 9. 触媒層を備える1対の電極と、両電極の該触媒層により挟持された固体高分子電解質膜とを備え、

該触媒層は、該固体高分子電解質膜の外周縁よりも内周側に位置し、
該固体高分子電解質膜の少なくとも一方の面が、該触媒層と、接着性支持層とにより被覆されており、

- 10 該接着性支持層は分子構造中にフッ素原子を有する接着剤からなり、
該触媒層の外周側に全周に亘って設けられ該固体高分子電解質膜に接着して支持する膜－電極構造体を用いることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

- 15 10. 触媒層を備える1対の電極と、両電極の該触媒層により挟持された固体高分子電解質膜とを備え、

該触媒層は、該固体高分子電解質膜の外周縁よりも内周側に位置し、
該固体高分子電解質膜の少なくとも一方の面が、該触媒層と、接着性支持層とにより被覆されており、

- 20 該接着性支持層は分子構造中にフッ素原子を有する接着剤からなり、
該触媒層の外周側に全周に亘って設けられ該固体高分子電解質膜に接着して支持する膜－電極構造体を備える固体高分子型燃料電池を用いることを特徴とする電気機器。

11. 触媒層を備える1対の電極と、両電極の該触媒層により挟持された固体高分子電解質膜とを備え、

- 25 該触媒層は、該固体高分子電解質膜の外周縁よりも内周側に位置し、
該固体高分子電解質膜の少なくとも一方の面が、該触媒層と、接着性

支持層とにより被覆されており、

該接着性支持層は分子構造中にフッ素原子を有する接着剤からなり、
該触媒層の外周側に全周に亘って設けられ該固体高分子電解質膜に接着
して支持する膜－電極構造体を備える固体高分子型燃料電池を用いるこ

5 とを特徴とする輸送用機器。

1 2. 触媒層を備える1対の電極と、両電極の該触媒層により挟持さ
れた固体高分子電解質膜とを備え、

該触媒層は、該固体高分子電解質膜の外周縁よりも内周側に位置し、

該固体高分子電解質膜の少なくとも一方の面が、該触媒層と、接着性
10 支持層とにより被覆されており、該接着性支持層は該触媒層の外周側に
全周に亘って設けられ該固体高分子電解質膜に接着して支持する膜－電
極構造体の製造方法であって、

高分子電解質溶液から固体高分子電解質膜を形成する工程と、

該固体高分子電解質膜の該接着性支持層により被覆される部分に、表
15 面粗さの最大高さ R_{max} が $3 \sim 20 \mu m$ の範囲にある凹凸を形成する
工程と、

シート状支持体上に、分子構造中にフッ素原子を有する接着剤を塗布
し、乾燥させて該接着性支持層を形成する工程と、

該固体高分子電解質膜の該凹凸が形成された部分に、該シート状支持
20 体上に形成された接着性支持層を、加熱下に押圧して接合する工程とを
備えることを特徴とする膜－電極構造体の製造方法。

1 3. 前記接着剤は、ポリシロキサン化合物と、少なくとも2個のア
ルケニル基を備える分子とを含むことを特徴とする請求の範囲12記載
の膜－電極構造体の製造方法。

1/5

FIG.1

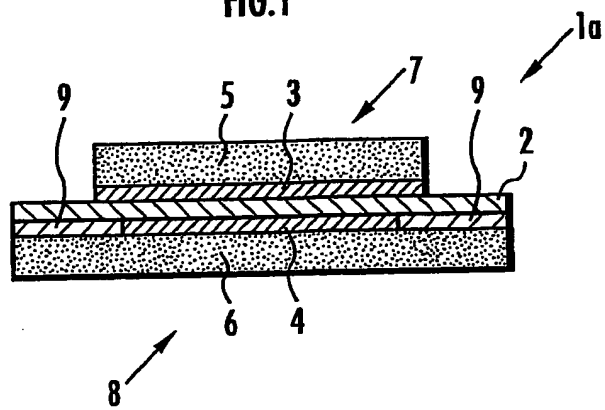
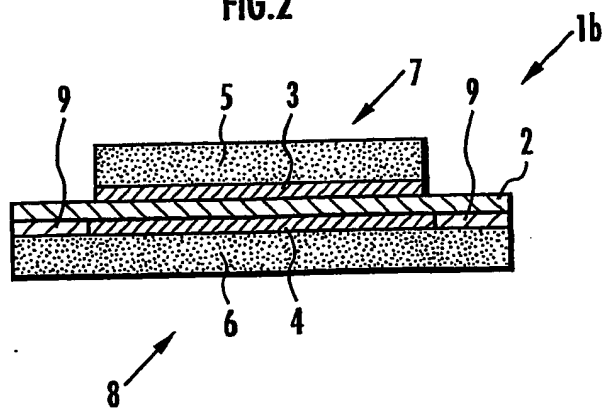


FIG.2



2/5

FIG. 3

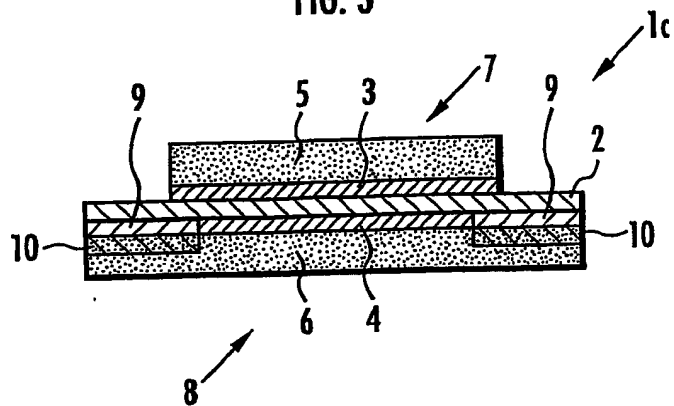
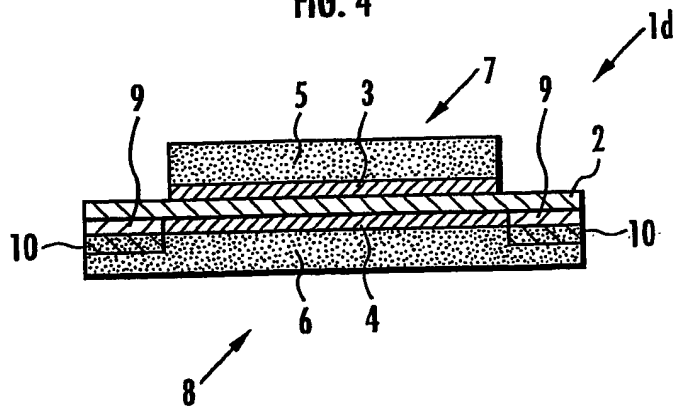
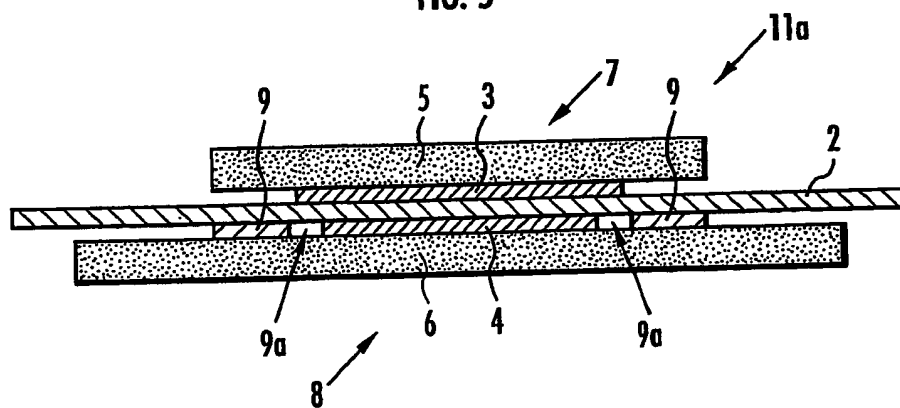


FIG. 4



3/5

FIG. 5



4/5

FIG. 6

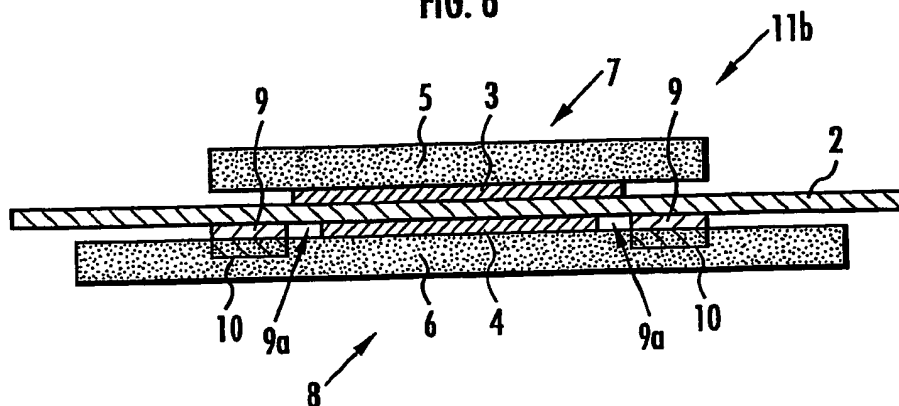
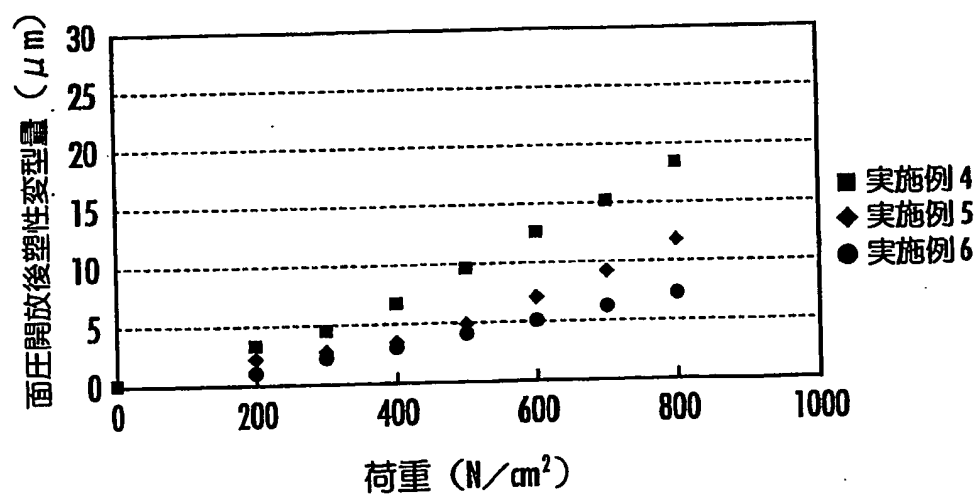


FIG. 7



5/5

FIG. 8

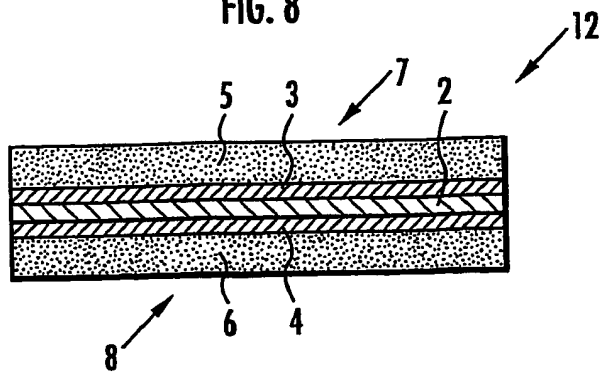
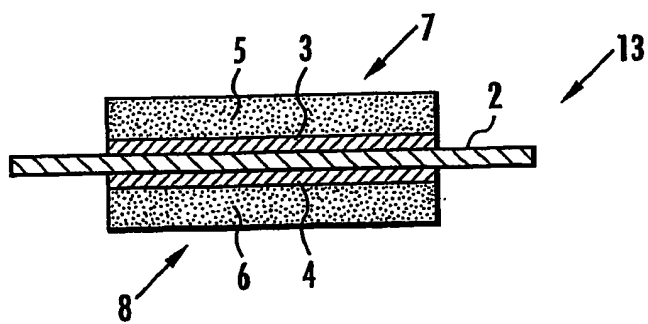


FIG. 9



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13777

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M8/02, H01M8/10, H01M8/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M8/02, H01M8/10, H01M8/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 7-220742 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 18 August, 1995 (18.08.95), Claims; Fig. 1 (Family: none)	1, 4-6, 9-11 2-3, 7-8 12-13
X Y	JP 10-154521 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 09 June, 1998 (09.06.98), Claims; Figs. 1 to 2 (Family: none)	1, 4-6, 9-11 2-3, 7-8
Y	JP 2001-325972 A (Three Bond Co., Ltd.), 22 November, 2001 (22.11.01), Claims (Family: none)	2-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"T" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 December, 2003 (01.12.03)

Date of mailing of the international search report
16 December, 2003 (16.12.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13777

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-117871 A (Three Bond Co., Ltd.), 19 April, 2002 (19.04.02), Claims (Family: none)	2-3
Y	JP 5-6771 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 14 January, 1993 (14.01.93), Claims; Fig. 1 (Family: none)	7-8
Y	JP 9-63622 A (Mitsubishi Electric Corp.), 07 March, 1997 (07.03.97), Claims (Family: none)	7-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ H01M8/02, H01M8/10, H01M8/00		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ H01M8/02, H01M8/10, H01M8/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2003年 日本国登録実用新案公報 1994-2003年 日本国実用新案登録公報 1996-2003年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
WPI/L		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 7-220742 A (松下電器産業株式会社) 1995. 08. 18 【特許請求の範囲】、【図1】 (ファミリーなし)	1, 4-6, 9-11
Y		2-3, 7-8
A		12-13
X	JP 10-154521 A (松下電器産業株式会社) 1998. 06. 09 【特許請求の範囲】、【図1】 - 【図2】 (ファミリーなし)	1, 4-6, 9-11
Y		2-3, 7-8
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	01. 12. 03	国際調査報告の発送日
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 前田 寛之
		4X 2930 電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . . . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2001-325972 A (株式会社スリーポンド) 2001. 1 1. 22 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	2-3
Y	J P 2002-117871 A (株式会社スリーポンド) 2002. 0 4. 19 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	2-3
Y	J P 5-6771 A (富士電機株式会社) 1993. 01. 14 【特 許請求の範囲】、【図1】 (ファミリーなし)	7-8
Y	J P 9-63622 A (三菱電機株式会社) 1997. 03. 07 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	7-8